

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-157786

(43)Date of publication of application : 29.09.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
D21H 1/44
D21H 3/78

(21)Application number : 56-042774

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 24.03.1981

(72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO
WATANABE YOSHINOBU

(54) RECORDING PAPER FOR INK JET PRINTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording paper which has an excellent ink-accepting characteristic, by applying not a fixing agent but a petroleum resin sizing agent of saponification type onto a raw paper which contains synthetic silica and/or salt thereof as a filler agent and manufactured at a specific pH value.

CONSTITUTION: A raw material paper containing synthetic silica, such as pulverized silica, hydrous silicic acid and calcium silicate, etc. and/or salt thereof, as loading agents, is manufactured at a pH value of 6.5W9.5 at the time of processing. Onto thus manufactured raw paper, a petroleum resin group sizing agent of saponification type is applied, without using a fixing agent to obtain a recording paper. As for the sizing agent, solid content is to be used within a range of 0.2W2.0% per pulp. As to the coating agent for surface treatment, such as loading agent as starch derivative and water-soluble cellulose derivative, etc. and such a pigment as a composite silica, etc. may be used in combination. Thus obtained recording paper is capable of absorbing ink drops quickly and also of controlling spread of ink dot appropriately.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-157786

⑮ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和57年(1982)9月29日

B 41 M 5/00

6906-2H

D 21 H 1/44

7921-4L

発明の数 1

3/78

7921-4L

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑰ インクジェット用記録用紙

⑰ 発明者 渡辺義信

東京都葛飾区東金町一丁目4番

1号三菱製紙株式会社中央研究

所内

⑱ 特 願 昭56-42774

⑲ 出 願 昭56(1981)3月24日

⑳ 発明者 宮本成彦

東京都葛飾区東金町一丁目4番

1号三菱製紙株式会社中央研究

所内

㉑ 出 願 人 三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4

番2号

㉒ 代 理 人 本木正也

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット用記録用紙

2. 特許請求の範囲

(1) 原紙表面に、ケン化重石油樹脂系サイズ剤を定着剤と組み合せることなく設けてなるインクジェット用記録用紙に於いて、該原紙が合成シリカ及び/又はその塩を含有することを特徴とするインクジェット用記録用紙。

(2) 原紙の冷水抽出率が0.5～2.5の範囲内である特許請求の範囲第1項記載のインクジェット用記録用紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット用記録用紙に係るものであり、詳しくは、インクの吸収性、未乾燥インクによる汚れ(カスレ)及びインクドフトの悩みを改善した記録用紙に関するものである。

近年インクジェット記録方式は高速印字、低騒音性、記録パターンの融通性及び多色化が容易等を特徴として情報機器として優れた地位を

有するものである。しかるに、該記録方式に供される用紙は市販の上、中質紙からなるブレンペーパーを濫用するに止まり、記録特性は専ら、記録装置及び使用インクの開発に委ねられている。ところで、当該記録用紙としては、紙面に付着したインク滴が速やかに紙層内部に吸収されて、印字直後に触れた際にも汚れない状態になる性質と、紙面上でのインクドフトの拡がりや浸み込みを適度に抑制し、鋭い見あい印字を構成する性質が要求される。

一般に前記の上、中質紙は内部に適当なサイズ剤にてサイズ性を付与した抄紙原紙の表面にサイズプレスなどによつて表面サイズ剤を施し、印刷適性、筆記適性等を付与したものであり、インクの吸収性と密みにある程度の抵抗性を有するものである。

しかるに、一様に複数個のジェットガンを用い紙面上の一点に2色以上のインクを付着させて多色記録を行う場合、又は高速印字を行う場合には、該紙面上に付着したインク滴が速やかに

吸収されないと、次に設けたインク滴が一時的に飽和状態から画像流れとなつたり、記録面に印字直後に触れることにより残存するインクがこすれて汚れたりする。これを解決するために、インク吸収性のみを意図すれば該紙面上でのインクドットの拡がりに抑制がなくなり、内いインクドットが歪んだり、部分的に走つて変形になつたり、又インク全体が紙層中に沈むことによつて濃度が低くなり、それ自体画像のぼけにつながると云つた不都合をきたす。

ここに本発明者らは、インク滴を適やかに吸収し、見掛け上乾いた状態にする性質をもち、しかも紙面上でのインクドットの拡がりが等方性を有し適度に抑制された性質を持つためには、適用されるサイズ剤、定着剤、填料の種類等が多岐の影響を及ぼすとの知見に基づき、殊に表面サイズ剤の選択及び填料の選択について鋭意検討した結果本発明に到達した。

即ち、本発明はケン化型石油樹脂サイズ剤を定着剤と組み合わせることなく紙表面に設ける

にあたり、填料として合成シリカ及びノ又はその塩を内蔵し、抄紙時のpHを6.5～9.5に調整して抄造した。原紙を使用することによつて前述の印字特性を改良したインクジェット用記録用紙を提供することにある。

本来紙表面に適用されるサイズ剤としては、ゼラチン、タンパク質、でん粉、でん粉誘導体及び纖維素系誘導体等からポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、スチレンマレイン酸共重合体、石油樹脂系、纖維素反応型等の合成系サイズ剤が知られており、本発明でいう石油樹脂系サイズ剤も公知に属するものであるが、本発明は実質的に無サイズ紙に対して、定着剤を用いることなくケン化型石油樹脂系サイズ剤を適用するものであり、従って如く乳化成石油樹脂系サイズ剤及び他の全ての天然・合成サイズ剤にみることでできない本発明効果であるインキ受容特性を示すものである。本発明の実施態様はその印字特性上保護バンド等の定着剤を使用しないことであり、当該ケン化型石油樹脂

脂のケン化度は水への溶解性、粘度等を作業性に圖みて調整すればよく、一般にケン化度50以上のものであればよい。ここに保護バンド等定着剤の内蔵はpHを下げ、活性のアルミニウムイオンを紙層中に持込み本発明のケン化型石油樹脂と反応して、親水性の石油樹脂を生じ、インキの吸収を低下させるばかりでなく、場合によつては、インキの着色・展図の原因ともなるので本発明に於ては、一時的にはこれら定着剤を組み合わせることを排し抄紙時のpHを6.5～9.5とするものであるが、この好ましくない低pHを避けるためには、少量のアルカリ例えばカセイソーダと保護バンドとを併用すること及びアルミン酸ソーダと保護バンドを一併に用いるといった中和処理によつて対応でき実質的に活性のアルミニウムイオンを含有せしめないことを主旨とするものである。このような活性アルミニウムイオンフリーに起因する中性紙は本発明目的であるインキ特性に対し台目的手紙といえる。

本発明に於て使用するケン化型石油樹脂系サイズ剤が通常のエマルジョンタイプの石油樹脂系サイズに較べ、いかなる理由にて本発明効果に適合するかの理論的因果は明確ではないが、一般にエマルジョンタイプの無電離子はケン化型樹脂に比べ疎水性が強く、保護バンド等の定着剤を用いるまでもなく紙層中に留まることでサイズ性を発現し、インキ吸収性を低下し、カスレを生じる原因となる。これに対し、ケン化型樹脂を定着剤を用いることなく紙層中に留めた場合は、適度の親水基と疎水基が共存し、インキの吸収を防げることなくインキを押えるものと考えられる。とまれ本発明ケン化型石油樹脂系サイズ剤はその効果としてエマルジョンタイプのそれとは明確に区別されるものである。

本発明に使用されるケン化型石油樹脂系サイズ剤は固形分で対パルプあたり0.2～2.0%の範囲で用いればよく、適用量の上限は一般に限定はし難いもの、効果及び経済性の点から必要以上に使用することは無意味である。又、余り

少ない場合は無サイズ紙本来の吸水性をコントロール出来ず効果が期待出来ない。これらのサイズ剤は市販品として容易に入手することができ、例えば、コロパールP-11088⁽⁹⁾（墨光化学社製）及びホモサイズ90088⁽¹⁰⁾（近代化学社製）などである。

本発明に於て、内添される填料としては、合成シリカ及び／又はその塩でこれらは微粉シリカとか、ホワイトカーボンとも呼ばれ、微粉の無水ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムを指す。これらの主な製法は

- (1) 乾式法（四塩化ケイ素の熱分解）
- (2) 湿式法（ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などの複分解による改質生成）
- (3) エーロゲル法（アルコールのような有機液体とシリカゲルをオートクレーブ中で加熱）の3法に大別される。

乾式法のものほとんど純粋の無水ケイ酸で

1%位の結含水をもつ。湿式法のもの数は数%の水分および結含水をもつ含水ケイ酸で少量のNa、Ca、Mg、Fe等を含むもの及びケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウムの形にしたものとある。該合成シリカが、本発明のインクジェット記録用紙に何故含められるのかその理由は定かではないが、本発明で用いられるケン化型石油樹脂系顔料サイズ剤と組合せた場合、通常使用される填料のなかで合成シリカがインクの吸水性及びインクドットの拡がり方の等性を有し、すぐれたインクジェット特性を発現することを発見したものである。合成シリカの中では湿式法による含水ケイ酸が価格的にも有利であり本発明では好適に使用しう。

更に、通常填料として使用されるクレー、タルク、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム及び尿素ホルマリン樹脂系の有機質填料等を上記本発明で使用される合成シリカ及び／又はその塩と併用することは抄紙法を調整して6.5~9.5

とする限りでは何らさしつかえない。

更に表面加工用填料としては、通常用いられる酸化でん粉、変性でん粉、でん粉誘導体、ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、その他の水溶性セルロース誘導体、カゼイン等であり、又、これらの填料、塗料に合成シリカ及び／又はその塩、酸化チタンその他の原料を組み合わせてもできる。本発明はかかるケン化型石油樹脂系サイズ剤と填料、塗料及び／又は原料からなる組成物は、通常のサイズプレス、タブサイズ、カレンダーサイズ、ロールコーター、エアナイフコーターその他の形式のコーターにより原紙に適用することにて具現化でき、この場合該組成物中に疎水性で且つ造膜力の強い合成樹脂エマルジョン等を配合することはインキ吸水性を阻害する原因となるので避けるべきである。

このようにして得られた記録用紙は、紙特性として低サイズ度を示し、インキ特性特にインキ吸水性とニジミ及びカスレに亘つて有利な効

果を示すものである。

以下実施例により本発明を詳しく説明する。

実施例1

本実施例に於て各種表面サイズ剤による印字特性の差異を示す。

TRKP、カナディアンフリーネス580[®]の原料パルプに合成シリカ（多木化学製ビタシール81500）を対パルプ10重量%、紙力向上剤兼滑り向上剤としてCelac[®]2（ナショナルスターチ社製カチオンでん粉）を0.5%内添せしめ、長網式テストマシンを用いて坪重60g/m²の抄紙原紙を得た。該原紙に、対パルプ固形分比0.5%の表-1に示すサイズ剤1~5、をサイズプレス方式にて散布して記録用紙を得た。これらの記録用紙に100mm²の水溶性インクによるドット記録を行なった結果を抄紙原紙および比較例と共に示す。表-1中のニジミの量はドット記録の面積から求めた平均直径（ μ m）で示した。

実施例1の原紙の抽出PHは7.3であつた。

表-1

原紙	項目	サイズ用	
		ニジミ A=	カスレ の有無
1 実施例1	ケン化石油樹脂系	210	無
2 比較例1	スチレン-マレイン系	180	有
3 " 2	スチレン-アクリル系	350	有
4 " 3	アクリル系	410	無
5 " 4	ポリアクリルアミド系	410	無
6 " 5	なし	480	無

表-1の結果から明らかな如く、カスレがなく、ニジミの抑制できるのは、本発明による実施例1の石油樹脂系サイズ剤を使ったもののみである。

表中実施例1のケン化石油樹脂は、実施例3で示すと同じものである。

実施例2, 3

実施例1で使したのと同じ抄紙原紙に、

EはアポロンE(ハマノ工業社製)をそれぞれ示す。表-2から明かなようにケン化度の少ない所謂乳化型の石油樹脂系サイズ剤を使用した場合は、インクジエフト特性のうち、カスレが生ずる為使用不能となるが、本実施例のものは、このカスレがなくドフト直後にも小さく押えられ、好ましい結果が得られた。

実施例4, 5

原料パルプとしてカナディアンフリーネス350 μ のLBEPを80重量%、カナディアンフリーネス450 μ のBBEPを20重量%の割合で配合し、ケイ酸カルシウム(徳山曹達特製フローライトR)を対パルプ8重量%、紙力向上兼参り向上用としてCato P(ナシヨナルスターチ社製カチオンでん着)を1.0%内添せしめ、長網式抄紙機を用いて坪量60 g/m^2 の抄紙原紙を得た。この様に得られた原紙の冷水抽出PHは8.0であつた。該原紙に、実施例3で用いたと同じ表面サイズ剤をサイズプレス方式にて固着分

酸化でん着8部、表記各種石油樹脂系サイズ剤を固着分で1部、水91部からなる液を固着分で26 g/m^2 をサイズプレス方式にて塗せしめて記録用紙を得た。これらの用紙に実施例1と同じテストを行つた結果は表-2に示す通りである。

表-2

原紙	項目	石油樹脂系サイズ剤	
		ニジミ A=	カスレ の有無
実施例2	ケン化石油樹脂A	210	無
" 3	" B	220	無
比較例6	乳化型石油樹脂C	190	有
" 7	" D	200	有
" 8	" E	210	有

表中AはコロパールP11088^①(星光化学社製)、Bはホモサイズ90088^②(近代化学社製)、Cはホモサイズ900^③(近代化学社製)、DはパールガムE(星光化学社製)

26 g/m^2 塗布せしめて実施例4の記録用紙を得た。

実施例4のケイ酸カルシウムの代りにタルクを4重量%及び合成シリカ(日本シリカ工業製Nipoll S150)6重量%を用いた他は実施例4と全く同様にして実施例5の記録用紙を得た。実施例5のサイズプレス前原紙の冷水抽出PHは6.7であつた。

実施例5の処方にバンドを対パルプ2.0%を内添した他は全く実施例5と同様に仕上げて比較例9を得た。サイズプレス前の原紙の冷水抽出PHは4.8であつた。これらの用紙に実施例1と同じテストを行つた結果は表-3に示す通りである。

表-3

原紙	項目	ステキヒト サイズ度=	
		ニジミ A=	カスレ の有無
実施例4	0.8	208	無
" 5	0.9	212	無
比較例9	14.8	180	有

表-3から明らかなように原紙の冷水抽出
 PHが6.5〜8.5ならカスレが発生せず良好
 な印字性を有するがバンドの加くサイズ定着
 剤を内装し、原紙の冷水抽出PHが4.8とな
 った場合はサイズ性^もを^も発現してカスレが発生
 し好ましくない。